Kompressibilität von Biotit bei statischen Drucken bis 130 Kilobar

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Erdwissenschaften

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Hans Helmut Gauß

aus Stuttgart

1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547603_0086

Kompressibilität von Biotit bei statischen Drucken bis 130 Kilobar

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Erdwissenschaften

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Hans Helmut Gauß

aus Stuttgart

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 9.6.1970

Dekan: Professor Dr. H. Dachs

1. Berichterstatter: Professor Dr. W. v. Engelhardt

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Dachs

FOTODRUCK PRÄZIS Barbara v. Spangenberg KG • Tübingen

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Die Hochdruckapparatur	2
	1. Die hydraulische Anlage	2
	2. Das Stempelsystem	3
	3. Die Hochdruckzelle	5
	4. Die Debye-Scherrer-Kammer	6
	5. Die Justierung der Apparatur	6
III.	Die Messmethode	9
	1. Präparation des Biotits	9
	2. Druckmessung	10
	3. Debye-Scherrer-Aufnahmen	12
	4. Der Einfluss der Textur auf die Hochdruckaufnahmen	13
IV.	Ergebnisse	14
	1. Beschreibung des Biotits	14
	2. Vermessene Änderungen der Netzebenenabstände	15
	3. Die Messgenauigkeit	21
	4. Monokliner Winkel, Gitterkonstanten und Volumen der Elementarzelle des Biotits in Abhängigkeit vom Druck	24
	5. Bestimmung der Kompressibilitäten	26
V.	Diskussion und Zusammenfassung	28
	Literatur	30

I. Einleitung

Im Rahmen des Forschungsprogramms über das Verhalten von gesteinsbildenden Mineralien unter hohem Druck, wurde eine Debye-Scherrer-Apparatur für Hochdruckaufnahmen gebaut. Diese ermöglicht die Beobachtung reversibler Druckeffekte. Die Messungen werden während einer statischen Belastung durchgeführt.

Es sollen die richtungsabhängigen, linearen Kompressibilitäten und die Änderung des monoklinen Achsenwinkels beim Biotit bestimmt werden. Dieses Schichtsilikat hat ein stark heterodesmisches Gitter. Es treten in verschiedenen Richtungen ganz verschiedene Bindungsarten auf. Die homöopolaren Bindungen innerhalb der SiO_4-Tetraederschichten sind erheblich stärker als die Bindungen der Schichten untereinander, was in der vollkommenen Spaltbarkeit nach der Basis (001) zum Ausdruck kommt. Es ist also zu erwarten, dass die Kompressibilitäten stark richtungsabhängig sind. Dabei muss aber beachtet werden, dass die Kompressibilitäten auch von den Ionenarten, Ionenradien, Radienverhältnissen, Koordinationszahl, Raumfüllung und Unterstrukturen abhängen. Die Verkleinerung des Abstandes der Schichten kann aus dem (001)-Reflex, der die höchste Intensität besitzt, direkt gemessen werden. Biotit eignet sich deshalb gut zur Messung der richtungsabhängigen Kompressibilitäten bei heterodesmischen Kristallen.

II. Die Hochdruckapparatur

1. Die hydraulische Anlage

Bei den Hochdruckversuchen sind Presskräfte bis 10 to notwendig. Dazu wird ein hydraulischer Presszylinder HP 20/150 der Firma Frieseke und Hoepfner/Erlangen mit einer Presskraft von 20 to verwendet. Der Presszylinder wird in einen Viersäulenrahmen eingeschraubt (Abb. 1). Der Rahmen muss der Geometrie der Röntgenquelle angepasst werden.

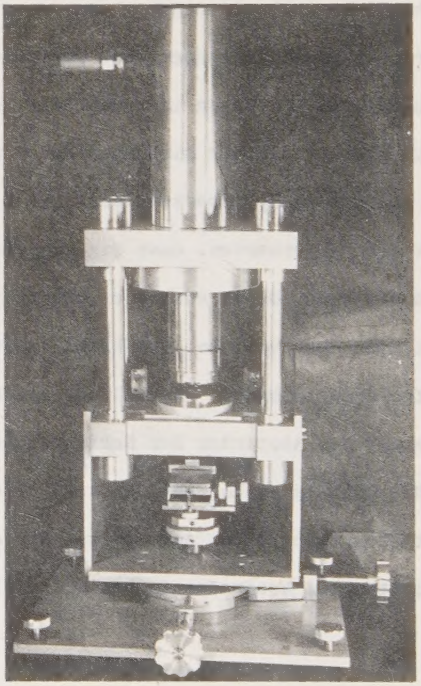


Abb. 1: Presszylinder, Stempelsystem, geöffnete Debye-Scherrer-Kammer und Justiervorrichtungen der Hochdruckapparatur.

Die wichtigste Forderung an die hydraulische Anlage ist eine ausreichende Druckkonstanz über längere Zeit. Dazu muss die Raumtemperatur konstant sein. Sie wird mit einem Thermostaten geregelt. Ferner wurde wegen der Druckkonstanz der Presszylinder ausreichend dimensioniert, so dass er nicht bis an die Grenze belastet werden muss.

Eine weitere Bedingung für die hydraulische Anlage ist, dass der Druck sehr langsam aufgebaut werden kann. Dazu wird eine Handpumpe verwendet. Durch diese kann eine ausreichend geringe Kolbengeschwindigkeit erreicht werden. Weiterhin ist zwischen der Pumpe und dem Presszylinder ein 3 m langer, elastischer Hochdruckschlauch vorhanden. Durch ihn werden eventuell auftretende Stösse gedämpft. Auch der Druckabbau muss sehr vorsichtig erfolgen, weil dabei am häufigsten Stempelbrüche auftreten. Dieser kann mit einer Ablasschraube beliebig langsam durchgeführt werden.

Zur Messung der Presskraft wird der Oeldrück durch ein VDO-OTA-Manometer bestimmt.

2. Das Stempelsystem

Die beiden Stempel bestehen aus drei Stahlringen und einem Wolframcarbidkern mit 3% Kobalt (Abb. 2). Der äusserste Ring ist aus normalem Stahl gedreht und dient als Schutzring. Die beiden inneren Ringe sind aus vergütetem Stahl hergestellt. Sie haben die Aufgabe den unter Druck hoch belasteten Stempelkern abzustützen (1).

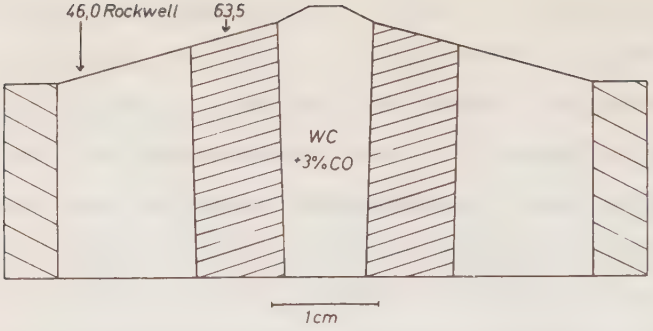


Abb. 2: Querschnitt durch einen Hochdruckstempel

Durch die konusförmige Gestalt des Stempelkerns wird dieser durch den inneren Ring abgestützt. Der überwiegende Teil der Kraft wirkt zur Seite, nur ein kleiner Teil nach hinten. Der innere Stahlring ist sehr hart. Er darf dem sehr inkompressiblen Wolframcarbid nur ganz wenig nachgeben. Der Ring wurde aus diesem Grund auf 63,5 Rockwell gehärtet (2). Durch die hohe Härtung verliert der Stahl seine Elastizität. Um ein Platzen des spröden Ringes zu vermeiden, wird er von einem weiteren Stahlring umschlossen. Da die Belastung des Stempelsystems nach aussen hin abnimmt, kann die Härte dieses Ringes geringer sein. Sie beträgt 46 Rockwell (2). Der Stahl ist dann wesentlich elastischer.

Um eine höhere Druckfestigkeit zu erzielen, wurde der innere Ring mit einigen hundertstel mm Übermass hergestellt und in den mittleren Ring eingepresst. Damit erhält das Stempelsystem eine Vorspannung (3) und gleicht einen Teil des Druckes aus. In diesem

Stempelsystem wird bei Brüchen durch Überlastung nur der Wolframcarbidkern zerstört. Er wird deshalb nicht eingepresst um bei Brüchen und plastischen Verformungen leicht auswechselbar zu sein.

3. Die Hochdruckzelle

Da die Wolframcarbidstempel nicht durchstrahlbar sind, muss die Röntgenstrahlung senkrecht zur Druckrichtung eintreten (4). Man muss daher die Bereiche mit verschiedenem Druck, die bei Bridgman-Stempeln auftreten (5), durchstrahlen. Um trotzdem innerhalb des Präparates einen konstanten Druck zu erhalten, wird eine Hochdruckzelle verwendet. Diese besteht aus einem Ring von 3 mm Durchmesser und 1 mm Höhe. Die Bohrung in der Mitte hat einen Durchmesser von 0,3 mm. Darin wird das Präparat eingefüllt. Der Ring besteht aus sehr fein pulverisiertem Bor, welchem etwas Araldit beigemischt wurde.

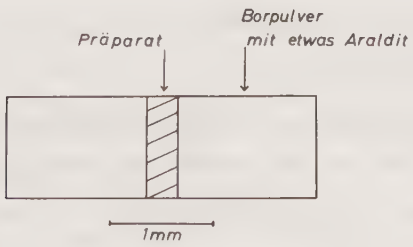


Abb. 3: Querschnitt durch die Hochdruckzelle aus Ring und Präparat vor der Kompression.

Das Bor wird verwendet, da es von Molybdänstrahlung in ausreichendem Masse durchdrungen wird, selbst wenig Streuung zeigt und unter Druck eine ausreichende Restdicke behält. Die Araldítzugabe erleichtert die Herstellung der Hochdruckzelle und hält das Bor bei der anfänglichen Kompression zusammen, bis die mit dem Druck stark steigenden Reibungskräfte wirksam werden.

Durch die Hochdruckzelle kann sich das Präparat während der Kompression nur wenig ausbreiten. Der Durchmesser der Zelle von 3 mm erwies sich als geeignet, um einerseits den Druckgradienten hinreichend auszuschalten und andererseits die Durchstrahlung der Zelle noch zu ermöglichen. Nach der Grösse der Hochdruckzelle richtet sich der Durchmesser der Stempelflächen und damit auch die notwendige Presskraft.

4. Die Debye-Scherrer-Kammer

Die Debye-Scherrer-Kammer (Durchmesser 11,46 cm) besteht aus zwei Teilen. Die vordere Hälfte kann aus der Apparatur herausgenommen werden. In diesen Teil wird der Film eingelegt. Bei der verwendeten Molybdän-Strahlung können keine grösseren Beugungswinkel beobachtet werden. Damit kann der Film während der Belastung des Präparates gewechselt werden. Da die Kammer offen ist, wird der Film durch Photopapier abgedeckt.

5. Die Justierung der Apparatur

Die Röntgenstrahlung hat eine festgelegte Richtung. Deshalb muss die Apparatur nach der Strahlung justiert werden. Dazu wurden die

notwendigen Verschiebungen gebaut. Da auch Kippungen auftreten, bewegen sich die Verschiebungen nicht alle unabhängig voneinander.

Zuerst muss die Debye-Scherrer-Kammer mit der Eintrittsblende auf die Röntgenstrahlung justiert werden. Anschliessend muss das Präparat in der Presse in die Mitte der Kammer justiert werden. Diese beiden Justierungen sind voneinander unabhängig und werden mit getrennten Verschiebungen durchgeführt.

a.) Justierung der Eintrittsblende auf die Röntgenstrahlung.

Durch die Blende soll möglichst viel Intensität durchkommen. Dazu muss sie in die Mitte des auftretenden Röntgenstrahlkegels justiert werden. Damit ist der Anfangspunkt und die Richtung der Blendenachse festgelegt. Um diese Forderung zu erfüllen, wurden zwei zueinander senkrechte Horizontalverschiebungen, eine Höhenverschiebung und zwei zueinander senkrechte Kippungen gebaut. Die Verschiebungen mit Sekundärbewegung, also die Kippungen, werden zuerst einjustiert.

b.) Justierung des Präparates zwischen den Stempeln in die Röntgenstrahlung.

Unter Druck sind die Stempel mit 3 mm Durchmesser bis auf etwa 1/10 mm zusammengerückt. Um die Hochdruckzelle durchstrahlen zu können und gebeugte Intensität zu erhalten, müssen die beiden folgenden Bedingungen erfüllt sein:

1.) Das Präparat muss in den richtigen Punkt einjustiert werden. Die Presse steht deshalb auf einem horizontalen Kreuztisch und die Grundplatte ist mit Höhenstellschrauben ausgestattet.

2.) Die scheibenförmige Hochdruckzelle muss die gleiche Neigung wie die Röntgenstrahlung haben.

Die Grobeinstellung parallel zu dem fallenden Röntgenstrahl erfolgt durch eine Kippung der Presse gegenüber der Grundplatte. Die Feineinstellung wird mit Hilfe der Höhenstellschrauben ausgeführt.

Die Justierungen mit Sekundärbewegungen werden zuerst ausgeführt. Dazu gehört vor allem eine Neigungsänderung der Grundplatte. Die Justierung wird bei komprimierten Hochdruckzellen durchgeführt. Anschliessend wird mit Hilfe von Testaufnahmen die Apparatur optimal justiert. Diese Justierung muss dann während einer ganzen Aufnahmeserie nicht verändert werden.

Die Abweichung des Präparates von der Mittellage kann aus der seitlichen Verschiebung des Stempelschattens erkannt werden. Dieser entsteht durch die leicht divergierenden Strahlungsanteile. Auf die Mittellage kann auch aus den Intensitätsverhältnissen der rechten und linken Filmhälfte geschlossen werden. Die Höhenlage des Präparates wird aus der Höhe der Stempelschatten abgeschätzt. Ist die Neigung der Stempel und Hochdruckzelle nicht parallel zur Röntgenstrahlung eingestellt, entstehen Reflexe vom Wolframcarbid. Je nach der Reflexion an den verschiedenen Stempeln treten diese oben

oder unten auf. Man hat dadurch ein gutes Kriterium für die richtige Neigung des Stempelsystems.

III. Die Messmethode.

1. Präparation des Biotits.

Um die geeignete Korngrösse für Debye-Scherrer-Aufnahmen zu erhalten, wurde der Biotit senkrecht zur (001)-Fläche abgefeilt und anschliessend die feine Körnung mit einem 36 µ Sieb abgetrennt. Bei den Hochdruckaufnahmen tritt aber schon bei geringen Drucken, wegen der extremen Spaltbarkeit nach der Basis, eine starke Textur auf. Auch bei wesentlich feineren Körnungen, die durch Schlämmen und Schneiden mit dem Mikrotom erhalten werden, trat bei kleinen Drucken die Textur auf. Die Zugabe von etwas Araldit zum Biotit brachte ebenfalls keine Verbesserung der Lagenverteilung unter Druck. Die Textur ist immer bei den gleichen, geringen Drucken vorhanden. Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass bei hohen Drucken die Textur auf keinen Fall verhindert werden kann. Für die Versuche wird deshalb der Biotit ohne Zugabe verwendet.

Man erhält in den gepressten Präparaten eine Teilorientierung. Diese bleibt auch nach der Druckentlastung bestehen. Die c-Achsen der Kristallite sind zum grossen Teil ausgerichtet. Sie liegen parallel zu einem Doppelkegel, dessen Achse senkrecht auf den Stempelflächen steht. Der Öffnungswinkel des Kegels hängt vom Achsenwinkel β des

Biotits ab. Die a- und b-Achsen können parallel zu den Stempelflächen sämtliche Richtungen einnehmen.

2. Druckmessung.

Die Druckmessung erfolgt durch Zugabe einer Eichsubstanz zum Präparat. Bei dieser ist die Gitterkonstante in Abhängigkeit vom Druck bekannt. Als Eichsubstanz eignet sich Natriumchlorid, welches nur eine Gitterkonstante hat, am besten.

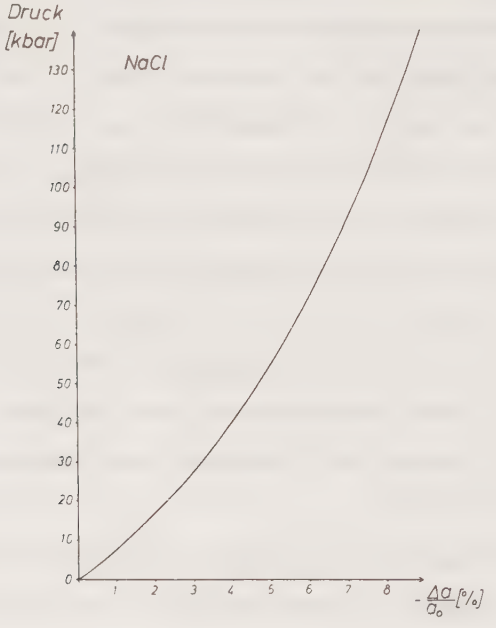


Abb. 4: Zusammenhang zwischen dem Druck und der relativen Änderung der Gitterkonstanten bei NaCl nach Birch.

Die Änderung der Gitterkonstanten durch den Druck wurde bei Alkalihalogeniden von verschiedenen Autoren (6) (7) (8) berechnet. Hier wird der Druck nach der Kurve von Birch (Abb. 4) angegeben. Diese Kurve liegt bei den verschiedenen Berechnungen in der Mitte. Ausserdem stimmt sie am besten mit den experimentellen Werten überein. Bei verbesserter Genauigkeit der Kurve kann der Druck entsprechend korrigiert werden. Durch die reversible Änderung der Gitterkonstanten des NaCl erhält man eine kontinuierliche und direkte Druckmessung und eine Eichung bei Normaldruck. Aus der Presskraft wird zusätzlich eine Abschätzung des Druckes erhalten. Voraussetzung dabei ist, dass die Zellen immer genau gleich beschaffen sind.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen konnten bis zu Drucken von 130 kbar hergestellt werden. Der Grenzdruck wird durch die Verformung der Wolframcarbidstempel mit Kobaltzusatz gesetzt. Bei hohen Drucken gehen die Stempel sehr dicht zusammen und der Bistit sitzt in einer Vertiefung, welche durch die elastische und plastische Verformung des Wolframcarbids entsteht. Die gebeugte Intensität wird dann zu gering, um auf dem Film noch einen Kontrast zu erzeugen.

Für die Versuche wurde die härteste Sorte Wolframcarbid (HL03) vom Hartmetallwerk Ledermann u. Co. in Horb a. N. verwendet.

3. Debye-Scherrer-Aufnahmen unter Hochdruck.

Die Hochdruckaufnahmen werden in Serien mit steigendem und fallendem Druck hergestellt. Bei einer Serie wird nur ein Präparat verwendet.

Für die Aufnahmen wird Molybdän K_α-Strahlung verwendet. Die gemittelte Wellenlänge dieser beträgt 0. 710688 AE. Als Filtermaterial wird Zirkon benutzt. Die Molybdän-Feinstrukturröhre der Firma C.H.F. Müller in Hamburg wurde mit 40 kV und 24 mA angeregt. Die Bestrahlungszeiten des Biotit-Präparates betrugen bei 130 kbar bis zu 30 Stunden. Als Röntgengenerator wurde das Modell Mikro 1310 der Firma Müller verwendet.

Die Molybdänstrahlung wird aus zwei Gründen der Kupferstrahlung vorgezogen:

a.) Die Streuung im Ringmaterial ist geringer. Damit wird der zusätzliche Untergrund geringer.

b.) Die gebeugte Intensität kann wegen ihrer kürzeren Wellenlänge den Ring besser durchdringen.

Die Nachteile der Molybdänstrahlung sind die geringere Beugung im Präparat und die schlechtere Auflösung. Im Vergleich mit der Kupferstrahlung ist die Molybdänstrahlung aber trotzdem erheblich günstiger.

Die Linienbreite der Röntgenreflexe wird durch die Verbreiterung

des Präparatdurchmessers von 0,3 mm auf 0,5 mm beim Komprimieren vergrössert. Ausserdem kommt noch eine Linienverbreiterung durch den restlichen Druckgradienten hinzu. Durch die erschwerten Aufnahmebedingungen tritt bei Hochdruckaufnahmen eine erhebliche Qualitätsminderung gegenüber normalen Debye-Scherrer-Aufnahmen ein.

4. Der Einfluss der Textur auf die Hochdruckaufnahmen.

Auf Grund der Textur wird die Intensität eines Reflexes nicht mehr gleichmässig in alle Richtungen verteilt. Für den (001) - Reflex bedeutet dies, dass im Beugungskegel auf der Seite, deren Tangente parallel zu den Biotit-Blättchen liegt, die Intensität erheblich verstärkt wird. In der Richtung senkrecht dazu tritt nur noch eine sehr geringe Intensität auf. Dieser Textureffekt stört bei Hochdruckaufnahmen, da auf Grund der Stempeldurchmesser und dem geringen Abstand der Stempel nur ein geometrisch sehr kleiner Teil des Reflexes zwischen den Stempeln austreten kann. In dieser Austrittsrichtung hat man beim (001)-Reflex keine Intensität, da die (001)-Netzebenen parallel zu den Stempelflächen liegen. Weil beim (001)-Reflex der Beugungswinkel sehr klein ist, hat man die Möglichkeit durch das Einschleifen eines feinen Kanals in die Stempel auch den texturverstärkten Teil des Reflexes zu registrieren. Bei Reflexen mit grösseren Beugungswinkeln besteht diese Möglichkeit nicht mehr. Sie verschwinden beim Komprimieren schon bei geringen Drucken und treten auch nach dem Entlasten nicht mehr auf. Auf dem Film erscheinen die Reflexe der Netzebenen, welche einen Winkel zwischen 0° und 45° mit der (001)-Netzebene bilden, wegen der Textur geschwächt.

Bilden die Netzebenen mit der (001)-Ebene einen Winkel zwischen 45° und 90°, so erscheinen die Reflexe auf dem Film verstärkt. Der Einfluss der Textur auf die Intensität ist eine Funktion des Neigungswinkels der Netzebene zur (001)-Ebene.

Durch die Textur hat man ausser ihren Nachteilen auch den Vorteil schwache Reflexe registrieren zu können, wenn dies ohne Texturverstärkung nicht mehr möglich ist. Biotit-Reflexe, die durch die Textur verstärkt werden, sind z.B. (200), (060) und $(33\bar{1})$.

IV. Ergebnisse.

1. Beschreibung des Biotits.

Für die Messungen wurde ein Biotit aus den Pegmatitgängen bei Jokkmokk in Nordschweden verwendet. Der Biotit ist eisenreich, seine Farbe im Handstück ist schwarz. Aus dem Intensitätsverhältnis $\frac{I_{(004)} + I_{(006)}}{I_{(005)}}$ in Zählrohrgoniometeraufnahmen (9) (10) und aus dem Netzebenenabstand des (060)-Reflexes (11) (12) folgt, dass das Verhältnis zweiwertiges Eisen zu Magnesium ungefähr 2:1 beträgt. Durch den hohen Eisengehalt streut die (001)-Netzebene sehr stark (13). Der unbeanspruchte, mit der Feile zerkleinerte Biotit, besteht aus schuppigen, blättrigen Kristalliten. Die Schichtpakete sind nicht verbogen. Schnitte parallel zu (001) sind braungrün und schwach pleochroitisch. Schnitte senkrecht zu (001) sind pleochroitisch zwischen braungrün und

bräunlich. Der Achsenwinkel $2V_x$ ist kleiner als 15^o.

Nach der Kompression besteht das Biotitpulver aus zerlappten, zerrissenen Aggregaten die teilweise körnig aufgelöst sind. Die (001)-Flächen sind stark verbogen und bis in die kleinsten Bereiche aufgefaltet. Es treten noch keine eindeutigen Fälle von Knickbändern auf. Die Knickbandgrenzen sind nicht scharf und eindeutig. Dies ist zu erwarten, da sich die Blättchen unter Druck aufeinander legen. Schnitte parallel zu (001) sind schwach pleochroitisch von grünlichgelb nach bräunlich. Durch die Druckdeformation der Indikatrix entsteht eine undulöse Auslöschung. Diese kommt zusätzlich zum Auslöschungschagrin hinzu. Eine Messung des Achsenwinkels $2V_x$ und anderer optischer Daten ist in Folge der starken mechanischen Zerstörung der Kristalle nicht möglich.

2. Vermessene Änderungen der Netzebenenabstände.

Die Netzebenenabstände bei Normaldruck wurden aus Goniometeraufnahmen bestimmt. Um genaue Werte zu erhalten, wurde etwas NaCl als Eichsubstanz zugesetzt. Dabei ergaben sich folgende Netzebenenabstände (in AE):

(001)	(200)	$(13\bar{1})$	$(13\bar{2})$	$(33\bar{1})$	(060)
10.10	2.642	2.641	2.461	1.552	1.5455

Die Änderungen der Abstände dieser Netzebenen konnten mit Ausnahme von $(13\bar{2})$ bis 130 kbar gemessen werden. Die Werte von $(13\bar{2})$ wurden bis 80 kbar erhalten. Bei höheren Drucken wird

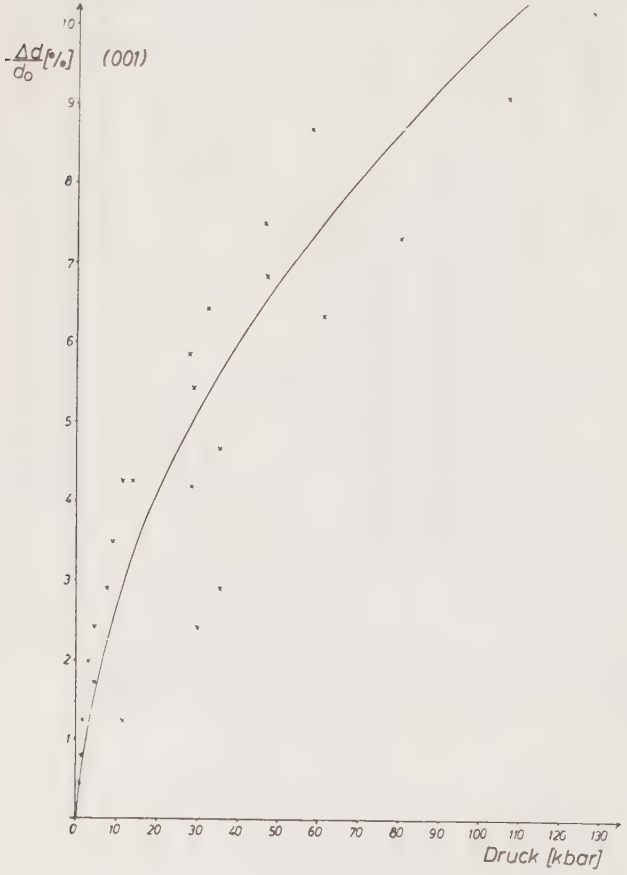
die Intensität dieses Reflexes wegen der Textur zu schwach.

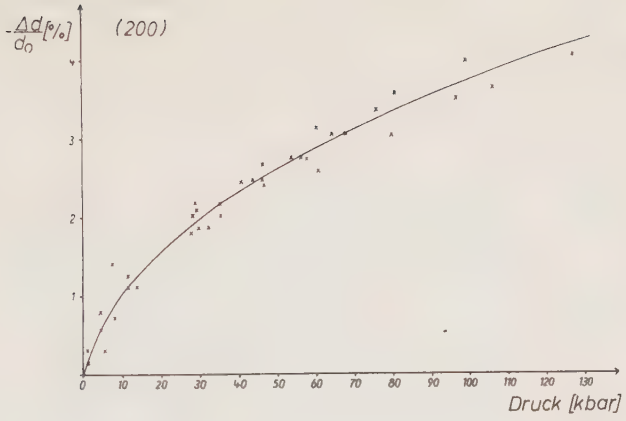
Die Beugungswinkel unter Druck wurden mehrfach gemessen und gemittelt. Da für die Messung der Kompression nur ihre Differenzen entscheidend sind, muss die Stäbchenkorrektur nicht berücksichtigt werden. Die Änderungen der Beugungswinkel 4 θ durch den Druck und die sich daraus ergebenden relativen Änderungen der Netzebenenabstände sind in Tab. 1 eingetragen. In der Tabelle sind die Messergebnisse von 5 Serien, also 5 verschiedenen Hochdruckzellen, zusammengefasst.

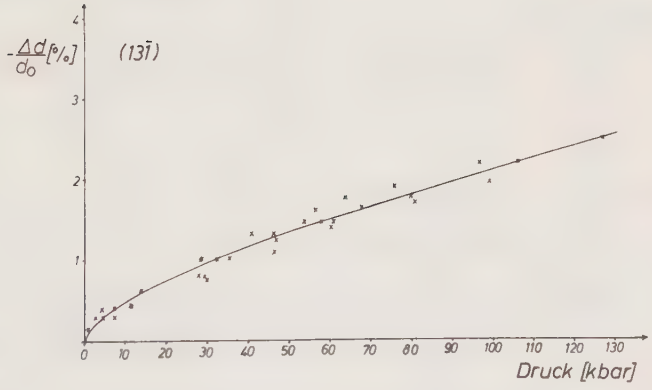
Druck	(001)		(200)		(13$\bar{1}$)		(13$\bar{2}$)		(33$\bar{1}$)		(060)	
kbar	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1.0	0.05	0.44	0.10	0.30	0.05	0.15	0.05	0.16	0.10	0.20	0.10	0.20
1.2	0.05	0.79	0.05	0.15	0.05	0.15	0.10	0.33	0.10	0.20		
1.5	0.10	1.23					0.15	0.41	0.15	0.30	0.05	0.10
3.0	0.15	1.97	0.10	0.31	0.10	0.31	0.10	0.33	0.20	0.36		
4.5	0.20	2.41	0.20	0.57	0.10	0.42	0.25	0.62	0.25	0.46	0.15	0.30
4.5	0.15	1.72	0.25	0.80	0.10	0.30	0.20	0.66	0.25	0.43	0.15	0.26
7.5	0.25	2.90	0.45	1.41	0.10	0.30	0.28	0.87	0.40	0.72	0.30	0.53
8.0	0.30	3.49	0.25	0.73	0.10	0.42	0.30	0.78	0.35	0.65	0.15	0.30
11.5	0.35	4.25	0.35	1.11	0.15	0.47	0.30	0.87	0.40	0.75	0.10	0.20
11.5	0.10	1.23	0.40	1.26	0.15	0.46	0.35	1.03	0.50	0.91	0.30	0.56
14.0	0.35	4.25	0.35	1.11	0.20	0.61	0.35	1.03	0.50	0.92	0.25	0.46
28.0	0.50	5.85	0.60	1.80	0.25	0.80	0.50	1.36	0.75	1.38	0.45	0.85
28.5	0.35	4.18	0.65	2.03	0.30	1.00			0.70	1.25	0.50	0.89
29.0	0.45	5.43	0.70	2.18	0.30	1.02			0.70	1.28	0.40	0.75
29.5			0.70	2.10	0.25	0.80	0.55	1.49	0.85	1.57	0.45	0.85
30.0	0.20	2.41	0.60	1.87	0.25	0.76	0.60	1.73	0.80	1.47	0.60	1.11
32.5	0.55	6.42	0.60	1.87	0.30	1.00			0.70	1.28	0.30	0.56
35.5	0.40	4.67	0.65	2.03	0.30	1.02	0.55	1.65	0.90	1.61	0.70	1.25
35.5	0.25	2.90	0.70	2.18			0.60	1.73	0.90	1.63	0.70	1.27
41.0			0.80	2.45	0.45	1.32			0.90	1.64	0.50	0.92
44.0			0.80	2.48			0.70	2.01	1.00	1.83	0.80	1.47
46.5	0.65	7.50	0.90	2.68	0.35	1.10	0.70	1.90	1.05	1.90	0.65	1.21
46.5	0.65	7.50	0.80	2.48	0.45	1.32			0.80	1.48	0.40	0.75
47.0	0.60	6.83	0.80	2.41	0.40	1.25			0.95	1.74	0.60	1.11
54.0			0.90	2.76	0.50	1.48			1.10	2.00	0.70	1.28
56.5			0.90	2.76	0.50	1.62			1.10	2.00	0.70	1.28
58.0	0.75	8.69	0.90	2.75	0.50	1.48			1.00	1.80	0.50	0.92
60.5			1.05	3.14	0.45	1.40			1.20	2.19	0.75	1.38
61.0	0.55	6.34	0.85	2.60	0.50	1.48	0.75	2.19	1.20	2.13	0.90	1.61
64.5			1.00	3.07	0.55	1.75			1.20	2.16	0.70	1.28
68.0			1.00	3.06	0.55	1.65			1.30	2.32	0.90	1.61
76.0			1.10	3.37	0.60	1.90			1.30	2.35	0.80	1.48
80.0	0.65	7.32	1.00	3.06	0.55	1.77	0.95	2.77	1.40	2.49	1.00	1.77
81.0			1.20	3.59	0.55	1.71			1.40	2.52	0.90	1.64
97.0			1.15	3.52	0.70	2.20			1.50	2.66	1.10	1.97
99.5			1.35	4.01	0.65	1.98			1.55	2.78	0.95	1.74
106.5	0.80	9.09	1.20	3.67	0.70	2.20			1.60	2.82	1.15	2.07
127.5	0.90	10.175	1.35	4.09	0.80	2.50			1.80	3.15	1.30	2.30

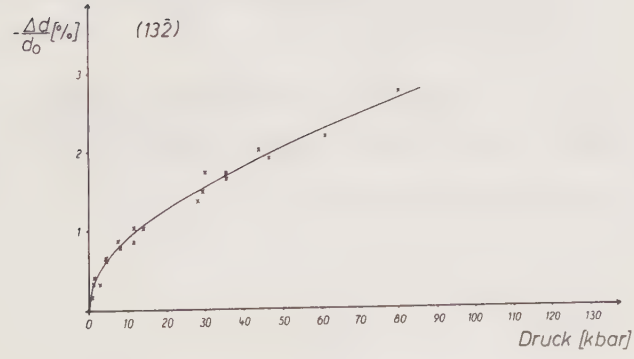
Tab. 1: I Absolute Änderung des Beugungswinkels 4 Θ in Grad.
II Relative Änderung des Netzebenenabstandes in Prozent.

Die Aufnahmen wurden bei steigendem und fallendem Druck hergestellt. Dabei zeigten sich bei den Netzebenenabständen keine Hysteresiseffekte. Die Kompression ist reversibel. Die Messergebnisse sind im Bereich der Fehlergrenzen reproduzierbar. Die relativen Änderungen der Netzebenenabstände aus Tab. 1 wurden in den Abb. 5–10 eingetragen. In die streuenden Messwerte wurde die gemittelte Kurve ohne mathematische Berechnung eingezeichnet.




$-\frac{\Delta d}{d_0}$[%]
(200)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
Druck [kbar]


$-\frac{\Delta d}{d_0}$[%]
(13$\bar{1}$)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
Druck [kbar]


$-\frac{\Delta d}{d_0}$[%]
(13$\bar{2}$)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
Druck [kbar]

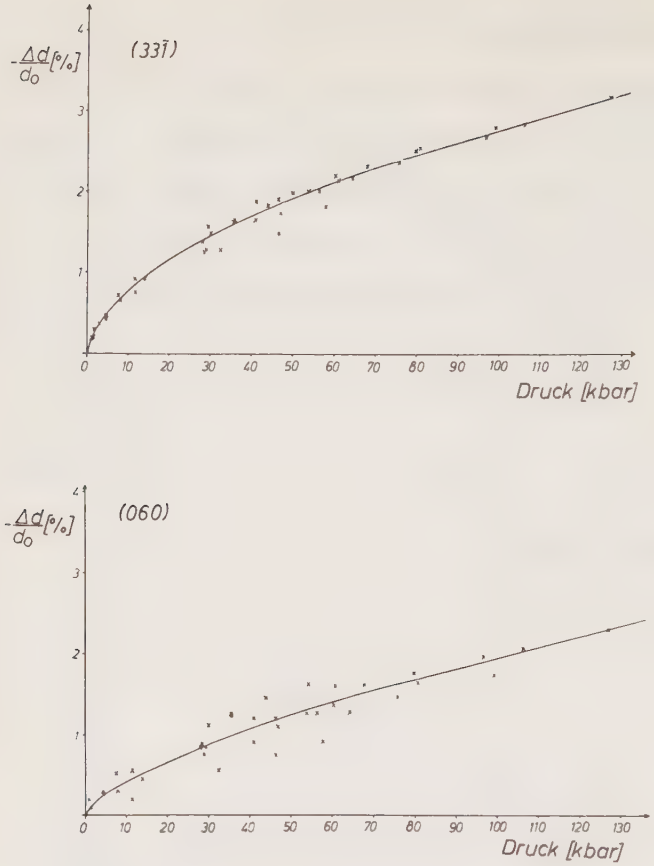


Abb. 5-10: Relative Änderungen der Netzebenenabstände in Abhängigkeit vom Druck.

Bei dem kleinen Beugungswinkel des (001)-Reflexes macht sich der Ablesefehler stark bemerkbar. Deshalb schwanken die Messwerte dieses Reflexes am stärksten.

3. Die Messgenauigkeit.

Für den Netzebenenabstand im monoklinen System gilt:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac}\cos\beta}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}}} \qquad (I)$$

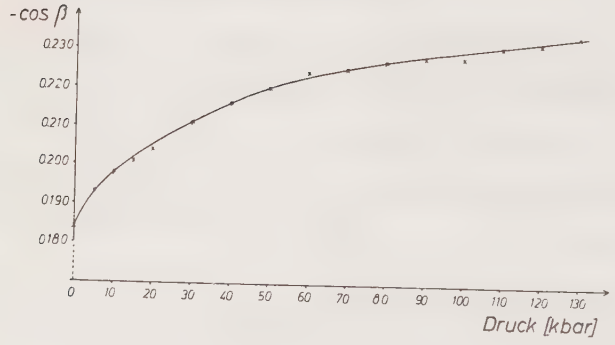
Setzt man darin $a=\frac{d_{100}}{\sin\beta}$, $b=d_{010}$, $c=\frac{d_{001}}{\sin\beta}$ ein, so erhält man (II) nach einigen Umformungen:

$$\left(\frac{h^2}{d^2_{100}} + \frac{k^2}{d^2_{010}} + \frac{l^2}{d^2_{001}} - \frac{1}{d^2_{hkl}}\right) \cdot \frac{d_{100} \cdot d_{001}}{2\,hl} = \cos\beta \qquad (III)$$

In dieser Formel treten statt der Gitterkonstanten die Netzebenenabstände auf, welche aus den Hochdruckaufnahmen erhalten werden können. Mit dieser Gleichung wird der $\cos\beta$ bei den verschiedenen Drucken berechnet. Für d_{hkl} kann dabei $d_{13\bar{1}}$ oder $d_{33\bar{1}}$ verwendet werden. Hier wird $d_{13\bar{1}}$ vorgezogen, weil es sich bei $(13\bar{1})$ um einen Reflex hoher Intensität handelt, und bei einem gleichgrossen Messfehler in der Bestimmung der Gitterkonstanten die Berechnung von $1/d^2$ bei $d_{13\bar{1}}$ mit einem kleineren Fehler behaftet ist. Die Fehler von $1/d^2$ sind wegen dem nicht linearen Verlauf der Kurve $f(d)=1/d^2$ verschieden gross.

Für $\cos\beta$ werden aus den Reflexen (200), (060), (001) und $(13\bar{1})$ die Werte in Tab. 2 und Abb. 11 berechnet:

Druck [kbar]	$-\cos\beta$
0	0.184
5	0.193
10	0.198
15	0.201
20	0.204
30	0.211
40	0.216
50	0.220
60	0.224
70	0.225
80	0.227
90	0.228
100	0.228
110	0.231
120	0.232
130	0.234



Tab. 2 und Abb. 11: Abhängigkeit des $\cos\beta$ vom Druck.

Die bisher noch nicht verwendeten Reflexe $(33\bar{1})$ und $(13\bar{2})$ können zum Überprüfen der Messungen benutzt werden. Setzt man in die Gleichung (III) die d-Werte von (200), (060), (001) und $\cos\beta$ aus der Kurve in Abb. 11 ein, so können alle anderen Netzebenenabstände ausser $(13\bar{1})$ berechnet werden. Die Berechnung wurde für die $(33\bar{1})$-Netzebene durchgeführt. Es können dann bei dieser Netzebene die berechneten Werte mit den gemessenen verglichen werden (Tab. 3). Dabei findet man eine gute Übereinstimmung.

Druck [kbar]	$d_{33\bar{1}}$ gemessen	$d_{33\bar{1}}$ berechnet	d_{010} gemessen	d_{010} berechnet
0	1.552	1.551	9.273	9.273
5	1.544	1.544	9.248	9.250
10	1.540	1.540	9.235	9.237
15	1.537	1.537	9.224	9.225
20	1.534	1.534	9.213	9.213
30	1.529	1.530	9.192	9.193
40	1.525	1.526	9.174	9.175
50	1.523	1.523	9.157	9.158
60	1.519	1.520	9.143	9.145
70	1.517	1.517	9.130	9.129
80	1.514	1.514	9.118	9.118
90	1.512	1.512	9.106	
100	1.510	1.508	9.094	
110	1.507	1.507	9.081	
120	1.506	1.505	9.069	
130	1.503	1.503	9.057	

Tab. 3: Vergleich der berechneten und gemessenen Netzebenenabstände in [AE] bei den Netzebenen $(33\bar{1})$ und (010).

Der bis 80 kbar gemessene Netzebenenabstand von $(13\bar{2})$ kann z.B. zusammen mit den Netzebenenabständen von (200), (001) und $(13\bar{1})$ benutzt werden um d_{010} zu berechnen. Dabei wird aus den beiden Gleichungen der $\cos\beta$ eliminiert. Der Vergleich der gemessenen und berechneten Werte von d_{010} in Abhängigkeit vom Druck ist

ebenfalls in Tab. 3 dargestellt.

4. Monokliner Winkel, Gitterkonstanten und Volumen der Elementarzelle des Biotits in Abhängigkeit vom Druck.

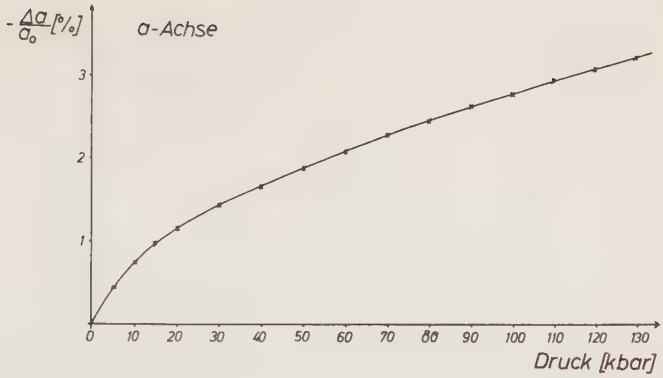
Der Winkel β als Funktion des Druckes wurde nach der gemittelten Kurve für $\cos\beta$ in Abb. 11 berechnet. Die Werte für β sind in Tab. 4 eingetragen.

Mit den Formeln $a = \frac{d_{100}}{\sin\beta}$, $b = d_{010}$, $c = \frac{d_{001}}{\sin\beta}$ und $V = a \cdot b \cdot d_{001}$ (V:Volumen) können die Gitterkonstanten und das Volumen der Elementarzelle in Abhängigkeit vom Druck berechnet werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 4 dargestellt.

Druck [kbar]	β [°]	a [AE]	b [AE]	c [AE]	V $[AE]^3$
0	100°36'	5.3757	9.273	10.2752	503.47
5	101° 8'	5.352	9.248	10.123	491.69
10	101°25'	5.336	9.235	10.029	484.45
15	101°38'	5.324	9.224	9.952	478.86
20	101°50'	5.314	9.213	9.897	474.21
30	102°10'	5.299	9.192	9.803	466.75
40	102°28,5	5.287	9.174	9.725	460.58
50	102°42,5'	5.275	9.157	9.655	454.94
60	102°52,5'	5.264	9.143	9.590	450.00
70	103°	5.253	9.130	9.528	445.24
80	103° 7'	5.244	9.118	9.471	441.04
90	103°11,5'	5.234	9.106	9.415	436.86
100	103°16,0'	5.226	9.094	9.365	433.19
110	103°21,5'	5.217	9.081	9.314	429.32
120	103°27'	5.210	9.069	9.264	425.72
130	103°31'	5.202	9.057	9.213	422.05

Tab. 4: Winkel, Gitterkonstanten und Volumen der Elementarzelle des Biotits in Abhängigkeit vom Druck.

Die relativen Änderungen der Gitterkonstanten und des Zellenvolumens sind in den Abb. 12, 10, 13 und 14 wiedergegeben.



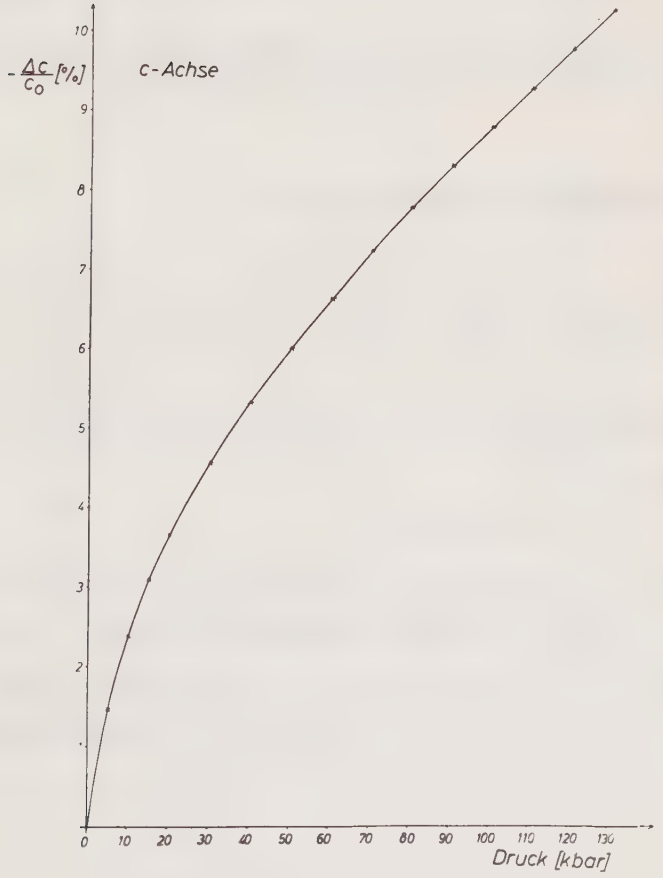


Abb. 12 und 13: Relative Änderungen der a- und c-Achse durch den Druck.

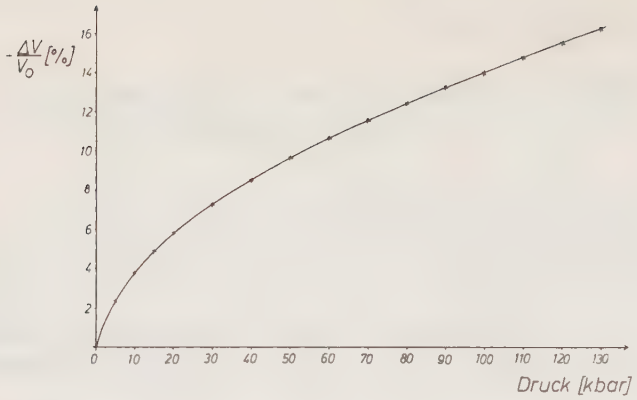


Abb. 14: Relative Änderung des Elementarzellenvolumens durch den Druck.

5. Bestimmung der Kompressibilitäten.

Durch Differentiation der relativen Änderungen der Achsen und des Volumens nach dem Druck erhält man die Kompressibilitäten $K = -\frac{1}{x} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta p}$ $(x = \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, V)$ in den Achsenrichtungen und die Volumkompressibilität. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 und 16 dargestellt.

Die Kurven reichen nicht bis zum Druck p=0, da kleine Fehler in den Kurven für die relativen Änderungen grosse Fehler bei den Kompressibilitäten bewirken. Dies ist in den anfänglich hohen Kurvensteigungen der relativen Änderungen und der dort schwierigen Mitteilung über die streuenden Punkte begründet.

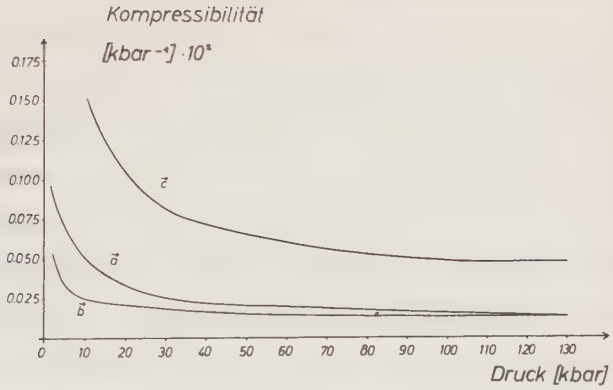


Abb. 15: Kompressibilität des Biotits in den drei Achsenrichtungen als Funktion des Druckes.

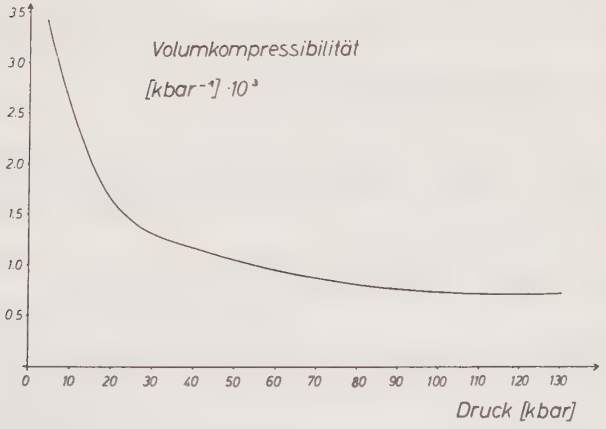


Abb. 16: Volumenkompressibilität des Biotits als Funktion des Druckes.

V. Diskussion und Zusammenfassung.

Zur Beobachtung reversibler Druckeffekte wurde eine statische Hochdruckapparatur mit vorgespannten Wolframcarbidstempeln aufgebaut. Mit dieser wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen von Präparaten unter Drucken bis 130 kbar hergestellt. Der Druck wurde durch Zugabe von NaCl als Eichsubstanz bestimmt. Die Kraftrichtung des hydraulischen Presszylinders liegt senkrecht zur Röntgenstrahlung. Bei dieser Anordnung ist wegen des Druckgradienten eine Hochdruckzelle notwendig. Die Zelle wird von einem Ring aus sehr feinem Bor mit etwas Araldit und dem Präparat in der Mitte gebildet.

Die extreme Spaltbarkeit des Biotits führt unter Druck zu einer starken Textur. Durch diese Teilorientierung entstehen bei den Reflexen Intensitätsverzerrungen.

Bei 130 kbar sind beim Biotit folgende relative Verkürzungen der Achsen eingetreten:

a-Achse: 3,24%, b-Achse: 2,33%, c-Achse: 10,34%.

Die stärkere Änderung der c-Achse kann durch den schichtmässigen Aufbau des Biotits erklärt werden. Bei der Kompression der (001)-Netzebenenabstände und damit bis auf geringe Unterschiede (Faktor $\sin\beta$) auch in der c-Richtung, kommt zur Kompression der Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-Schicht die Kompression der Kaliumschicht hinzu. Diese ist gross, da sich die Kaliumionen mit einem Durchmesser von 1,35 AE in einem Zwischenraum von ca. 2,3 AE befinden.

Die Vergrösserung des Winkels β von 100° 36' auf 103° 31' bedeutet, dass unter Druck die Tetraederschichten etwas stärker gegeneinander verschoben sind. Dadurch erhält man eine leichte Deformation der Oktaederschicht.

Da die Kompression reversibel verläuft und auch keine Hysteresis-Effekte beobachtet werden, kann der Schluss gezogen werden, dass die Kompression noch im elastischen Bereich erfolgt. Der Biotit erweist sich bei Normaltemperatur und Drucken bis 130 kbar als sehr widerstandsfähig.

Herrn Professor Dr. W. von Engelhardt danke ich für die Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Dachs danke ich für viele wertvolle Diskussionen und Ratschläge.

Danken möchte ich auch Herrn Hartmut Schneider für die optische Beschreibung des Biotits.

Der Frauenhofer-Gesellschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

Literatur:

(1) Metallurgical Society Conferences, Vol. 22, 201 (1963) Metallurgy at High Pressures and High Temperatures J.C. Jamieson: The Crystal Structures of High Pressure Modifications of Elements and Certain Compounds, a Progress Report.

(2) Von Herrn Dr. Wagner/Reutlingen empfohlener Wert. Persönliche Mitteilung.

(3) Wentorf, R.H.: Modern very High Pressure Techniques (1962), 2.

(4) Jamieson, J.C., A.W. Lawson: J. Appl. Phys. 33, 776 (1962)

(5) Giardini, A.A., E.C. Lloyd: High Pressure Measurement (1963), 1 ff, 39 ff.

(6) Decker, D.L.: J. Appl. Phys. 36, 157 (1965).

(7) Murnaghan, F.D.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 30, 244 (1944).

(8) Birch, F.: Geophys. Res. 57, 227 (1952).

(9) Franzini, M., L. Schiaffino: Z. Krist. 122, 100-107 (1963).

(10) Hörmann, P.K., G. Morteani: Contr. Mineral. and Petrol. 22, 368-374 (1969).

(11) Tröger, W.E.: Optische Bestimmung der Gesteinsbildenden Minerale (1967), Teil 2, 526.

(12) Wones, D.R.: Amer. Miner. 48, 1300-1321 (1963).

(13) Brown, G.: The X-Ray Identification and Cristal Structures of Clay Minerals (1961), 220.

Lebenslauf

Am 18. Mai 1936 kam ich, Hans Helmut Gauß, als zweiter Sohn des Augenarztes Dr. med. Hermann Gauß und seiner Frau Elisabeth Gauß, geb. Kepper, in Stuttgart zur Welt. Nach dem Besuch der Grundschule trat ich 1946 in das Stuttgarter Karlsgymnasium ein. Im Frühjahr 1955 bestand ich dort die Reifeprüfung. Im gleichen Jahr begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Physik und bestand im Sommersemester 1960 die Diplomvorprüfung. Anschließend führte ich im Institut für Angewandte Physik bei Herrn Professor Dr. G. Möllenstedt meine Diplomarbeit über "Mikrominiaturisation mit dem Ultraviolett-Mikroskop" durch. Im Dezember 1965 legte ich die Diplomprüfung in Physik ab. Im Jahre 1966 begann ich im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Tübingen auf Anregung von Herrn Professor Dr. W. von Engelhardt eine Dissertation mit dem Thema "Kompressibilität von Biotit bei hohen statischen Drucken". Die Arbeit wurde Ende 1969 abgeschlossen.

Im Sommer 1966 heiratete ich Fräulein Brigitte Koppenberg aus Herne in Westfalen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:
W. Braunbek, H. Dachs, W. von Engelhardt, S. Haussühl, H. Kneser, H. Krüger, G. Möllenstedt, R. Mühleisen, M. Müller, W. Rüdorff.